



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 32 406 A1 2004.01.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 32 406.9
(22) Anmeldetag: 17.07.2002
(43) Offenlegungstag: 29.01.2004

(51) Int Cl.⁷: **B01J 37/00**
C07B 43/00, C07B 41/02, C07C 37/00,
C07C 249/04, C01B 21/14, C07D 301/00,
B01J 29/00, C01B 39/00

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

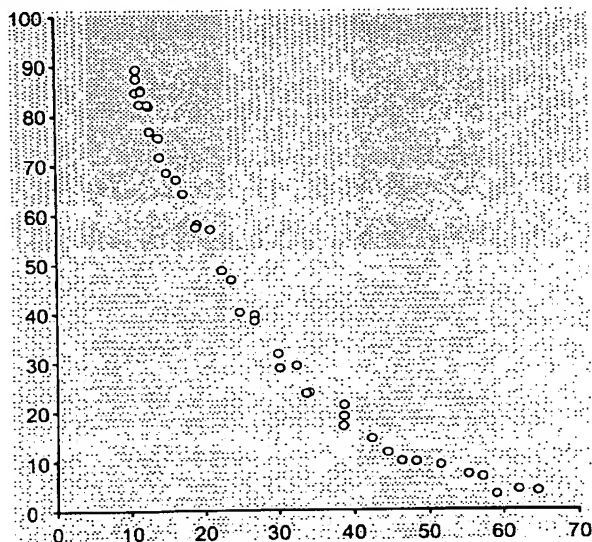
(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

(74) Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines zeolithhaltigen Feststoffes

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Aufkonzentrieren eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden, wenigstens teilweise kristallinen Feststoffes in einem Gemisch, wobei dieses Gemisch mindestens einen Hilfsstoff, beispielsweise eine Templat-Verbindung, sowie den besagten Feststoff umfasst. Das Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass das Gemisch in einem Schritt (II) durch Ultrafiltration in ein Retentat und ein Permeat aufgeteilt wird, wobei der Gehalt an Feststoff im Retentat höher ist als im Gemisch und der Gehalt an Feststoff im Permeat geringer ist als im Gemisch. Diese Verfahrensführung erlaubt das Rückführen von im Permeat befindlichen Hilfsstoffen, insbesondere von Templat-Verbindungen, die einen dem Schritt (II) vorgelagerten Kristallisations-Schritt (I).



BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufkonzentrieren eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden, wenigstens teilweise kristallinen Feststoffes in einem Gemisch, wobei dieses Gemisch mindestens einen Hilfsstoff, beispielsweise eine Templat-Verbindung sowie den besagten Feststoff umfasst. Das Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass das Gemisch in einem Schritt (II) durch Ultrafiltration in ein Retentat und ein Permeat aufgeteilt wird, wobei der Gehalt an Feststoff im Retentat höher ist als im Gemisch und der Gehalt an Feststoff im Permeat geringer ist als im Gemisch. Diese Verfahrensführung erlaubt das Rückführen von im Permeat befindlichen Hilfsstoffen, insbesondere von Templat-Verbindungen, in einen dem Schritt (II) vorgelagerten Kristallisations-Schritt (I).

Stand der Technik

[0002] Integrierte Verfahren zur Herstellung zeolithhaltiger Formkörper sind beispielsweise in Druckschriften der Anmelderin beschrieben, so insbesondere in der WO 98/55229. Der Schwerpunkt dieser Druckschrift liegt auf der Auswahl des Bindemittels, mit Hilfe dessen der zeolithhaltige Feststoff zu einem Formkörper kompaktiert werden kann. Die WO 98/55229 offenbart keine Verfahren zum Aufkonzentrieren des in der Mutterlauge befindlichen Feststoffes, welche nicht durch die konventionellen Verfahren der Filtration und/oder des Zentrifugierens abgedeckt wären.

[0003] Die US 6 106 803 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Titansilicalit-Granulaten, in welchem ein Synthesegel (= Synthese-Gemisch; Si- und Ti-Quelle, Templatbildner, Base und Wasser) unter hydrothermalen Bedingungen kristallisiert wird, und die dabei entstehende zeolithische Suspension gegebenenfalls nach Aufkonzentrieren und/oder dem Zusatz weiterer Stoffe einer Sprühtrocknung oder einer Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung unterzogen wird. Dabei liegt der Feststoffgehalt im Gemisch vor dem Schritt des Sprühtrocknens in einem Bereich um 10%. Ein solcher, vergleichsweise niedriger, Feststoff-Gehalt führt letztlich im Formkörper zu einer unnötig erniedrigten massenspezifischen katalytischen Aktivität, insbesondere wenn dem Gemisch zum Granulieren Zusatzstoffe zugegeben werden.

[0004] Die EP-B 0 638 362 betrifft u.a. ein Verfahren zum Herstellen eines Titansilicalit-Katalysators, und dabei insbesondere das Agglomerieren der Primärpartikel, d.h. der Mikro-Partikel, die sich im Kristallisations-Schritt der Titansilicalit-Synthese bilden. Dieses Agglomerieren wird erreicht durch Erniedrigen des pH-Wertes der Lösung enthaltend die Primärpartikel (zeolithische Suspension), und zwar auf Werte von pH 5 bis zu pH 10. Das Agglomerieren ist Teil eines integrierten Verfahrens, in welchem (i) zunächst die Primärpartikel aus einem Synthese-Gemisch nach dem Stand der Technik hergestellt werden, anschließend (ii) die Sekundärpartikel wie oben erwähnt durch Erniedrigen des pH-Wertes agglomeriert werden sowie (iii) die Sekundärpartikel abschließend kalzinieren werden. Die EP-B 0 638 362 erteilt allerdings keine über den Stand der Technik hinausreichende Lehre bezüglich des Aufkonzentrierens von Primär- oder Sekundärpartikeln vor dem Agglomerieren und/oder des Rückgewinnens von Bestandteilen der Mutterlauge.

[0005] Auch die US 4 701 428 befasst sich mit der Problematik des Agglomerierens in einem Gemisch enthaltend zeolithische Mikrokristalle (hier: kleiner als 5 µm). Das Problem wird durch eine spezielle Verfahrensführung zum Agglomerieren von Titansilicalit gelöst. Dieses umfasst die Zugabe von Titansilicalit-Kristallen zu einer wässrigen Lösung enthaltend Tetraalkyl-Orthosilikate bei definierten Temperaturen sowie ein schnelles Trocknen. Auch diese Druckschrift erteilt keine über den Stand der Technik hinausreichende Lehre bezüglich des Aufkonzentrierens von Titansilicalit-Kristallen und/oder des Rückgewinnens von Bestandteilen der Mutterlauge. Ein ähnliches Verfahren ist auch in der EP-B 1 106 576 beschrieben.

Aufgabenstellung

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen zum Aufkonzentrieren des aus der mindestens teilweisen Kristallisation eines Synthese-Gemisches resultierenden Gemisches, enthaltend wenigstens einen Hilfsstoff beispielsweise eine Templat-Verbindung in einer Mutterlauge, sowie einen zumindest teilweise kristallinen Anteil an Feststoffen (enthaltend wenigstens ein zeolithisches Material). In diesem Verfahren soll der Feststoff-Gehalt im Gemisch erhöht werden und gleichzeitig optional die templatthaltige Mutterlauge zumindest teilweise vom Feststoff abgetrennt werden. Ein erhöhter Feststoff-Gehalt führt letztlich zu einer höheren massenspezifischen Katalysatoraktivität.

[0007] Das Verfahren soll es auch ermöglichen, das integrierte Verfahren zur Herstellung zeolithhaltiger Formkörper insgesamt zu vereinfachen, z. B. durch den Wegfall von Zwischen-Kalzinier-Schritten. Weiterhin soll das Verfahren dazu führen, den Verbrauch an potenziell kostenintensiven oder umweltschädigenden Chemikalien, wie beispielsweise von Templatbildnern, zu minimieren.

[0008] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass nach dem Schritt (I) das Gemisch (I), enthaltend zumindest einen Hilfsstoff sowie den zumindest teilweise kristallinen zeolithhaltigen Feststoff, in einem Schritt (II) durch

Ultrafiltration in ein Retentat und ein Permeat aufgeteilt wird, d.h. aufkonzentriert wird, wobei der Gehalt an Feststoff im Retentat höher ist als im aus Schritt (I) entstammenden Gemisch (I) und der Gehalt an Feststoff im Permeat geringer ist als in besagtem Gemisch. Diese Verfahrensführung erlaubt das Rückführen von im Permeat befindlichen Hilfsstoffen, insbesondere von Templat-Verbindungen in den oben erwähnten Kristallisations-Schritt (I)

[0009] Der in der vorliegenden Erfindung beschriebene Feststoff kann in einem weiteren Schritt zu einem Formkörper kompaktiert werden, der insbesondere als Katalysator zur Epoxidation von organischen Verbindungen eingesetzt werden kann.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch Teil eines integrierten Verfahrens sein, und zwar eines Verfahrens zur Herstellung eines abriebfesten Formkörpers, der mindestens ein zeolithisches Material enthält. Ein solches Verfahren lässt sich rein schematisch in die folgenden Schritte unterteilen:

[0011] Schritt (I): zumindest teilweise Kristallisation eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffes aus einem Synthese-Gemisch unter Erhalt des Gemisches (I) umfassend zumindest den besagten Feststoff sowie mindestens einen Hilfsstoff;

Schritt (II): Aufkonzentrieren des Feststoffes, der sich im Gemisch (I) befindet, durch Ultrafiltration unter Erhalt eines Retentats und eines Permeats; dieser Schritt beinhaltet optional eine Fest-Flüssig-Trennung, beispielsweise des Feststoffes von der Mutterlauge;

Schritt (III): Agglomerieren oder Granulation oder Agglomerieren und Granulation der Feststoff-Partikel im aufkonzentrierten Retentat aus Schritt (II); dieser Schritt beinhaltet optional das Trocknen der Feststoff-Partikel

Schritt (F): Formgebung anschließend an die Schritte (II) oder (III);

Schritt (K): Kalzinierung anschließend an die Schritte (III) oder (F),

wobei die Schritte (F) und (K) in jedem Fall optional sind.

[0012] In der vorliegenden Schrift wird der erfindungsgemäße zeolithhaltige Feststoff bzw. der daraus erhältliche Formkörper im Zusammenhang mit Anwendungen in der Katalyse diskutiert. Dies kann aber in keiner Weise dahingehend gedeutet werden, dass der Feststoff und/oder der Formkörper nicht auch in anderen Anwendungen oder Zusammenhängen eingesetzt werden kann.

[0013] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Aufkonzentrieren eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden, wenigstens teilweise kristallinen, Feststoffes aus einem Gemisch umfassend mindestens einen Hilfsstoff sowie besagten Feststoff, wobei das Gemisch in einem Schritt (II) durch Ultrafiltration in ein Retentat und ein Permeat aufgeteilt wird, wobei der Gehalt an Feststoff im Retentat höher ist als im Gemisch und der Gehalt an Feststoff im Permeat geringer ist als im Gemisch.

[0014] Im Folgenden sollen die wesentlichen Begriffe, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, definiert werden.

[0015] Unter einem "Synthese-Gemisch" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jedes Gemisch zu verstehen, aus welchem durch Kristallisation ein in einem Gemisch, vorzugsweise einer Mutterlauge, suspendierter Feststoff erhalten werden kann, wobei der Feststoff (i) zumindest teilweise kristallin sein sollte und (ii) zumindest ein zeolithisches Material enthalten sollte. Das Synthese-Gemisch kann als Sol, als Gel, als Lösung oder als Suspension vorliegen.

[0016] "Zeolithe" sind kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Die Begriffe "Mikroporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in "Pure Appl. Chem." 45, S. 71 ff, insbesondere S. 79 (1976), und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson in "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4. Auflage, London 1996. Neben Mikroporen können die erfindungsgemäßen Feststoffe, die mindestens einen Zeolithen enthalten auch Mesoporen und/oder Makroporen aufweisen.

[0017] Unter einem "Feststoff", wie er beispielsweise nach der Kristallisation aus dem Synthese-Gemisch vorliegt, ist im Sinne der vorliegenden Erfindung jedes nicht-molekulare Material zu verstehen, welches (i) mindestens ein zeolithisches Material enthält sowie (ii) solchermaßen als Phase vom Gemisch (I) verschieden ist, dass es einem Verfahren der Abtrennung und/oder einem Verfahren des Aufkonzentrierens zugänglich ist. Der Feststoff liegt dabei typischerweise als Partikel suspendiert in einer Mutterlauge vor, wobei die Partikelgröße durch die Größe der Teilchen gegeben ist, die durch den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Membranfilter (bei Ultra- bzw. Diafiltration) gerade noch erfasst werden. Dabei soll die Größe der noch als Feststoff anzusehenden Partikel mindestens 2 nm betragen. Ein Feststoff kann als "Primärpartikel" (nach der Kristallisation) oder als "Sekundärpartikel" (nach einem Schritt des Agglomerierens und/oder der Granulation) vorliegen.

[0018] Unter einer "Mutterlauge" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede flüssige Phase zu verstehen, die beliebige Substanzen in gelöster Form enthalten kann, jedoch frei ist von Partikeln, die größer sind als 2

nm. Bis zu 5 Gew% an Partikeln größer als 2 nm können dabei in der Mutterlauge enthalten sein. Dabei kann die Mutterlauge im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht abreagierte Bestandteile des Synthese-Gemisches, also Hilfsstoffe, enthalten, so beispielsweise mindestens eine Verbindung, die im Schritt (I) als Templatbildner zur Synthese der zeolithhaltigen Feststoffes eingesetzt wurde. Im Sinne der vorliegenden Erfindung liegt eine Mutterlauge erst nach Beendigung des Schrittes (I) vor, d.h. typischerweise im Zusammenhang mit einer Suspension, die Feststoff-Partikel der oben definierten Art enthält. Im Schritt (II) besteht das Permeat im wesentlichen aus Mutterlauge.

[0019] Ein "Templatbildner" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede Substanz, die dazu führt, dass bei der Ausbildung des mindestens einen zeolithischen Materials aus dem Synthese-Gemisch der entstehende Feststoff über mindestens einen Typ von Poren (Mikro-, Meso- oder Makroporen) verfügt. Typischerweise werden stickstoffhaltige organischen Basen eingesetzt, wobei dies nicht als Beschränkung sondern als illustratives Beispiel zu verstehen ist.

[0020] Der Schritt (II) der vorliegenden Erfindung betrifft das "Aufkonzentrieren" des feststoffhaltigen Gemisches aus Schritt (I). Dabei ist unter "Aufkonzentrieren" im Sinne der vorliegenden Erfindung jeder Schritt zu verstehen, der zum Resultat führt, dass am Ende des besagten Schrittes ein Gemisch steht, in welchem der Gehalt an Feststoff gegenüber dem ursprünglich eingesetzten Gemisch erhöht ist. Bei den Gemischen kann es sich, muss es sich aber nicht, um Suspensionen des Feststoffes handeln. Ein "Abtrennen" des Feststoffes vom Gemisch bzw. von der Suspension ist explizit im Definitionsbereich von "Aufkonzentrieren" als Spezialfall enthalten.

[0021] Unter einem "Formkörper" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jeder dreidimensionale Körper zu verstehen, der in einem wie unten näher beschriebenen Formgebungsschritt (F) entstanden ist. Der Formkörper wird dabei typischerweise durch Kompaktieren eines Feststoffes erhalten. Dieser Feststoff wiederum ist erhältlich aus den Schritten (II) und/oder (III) unter optionaler Kalzinierung (K).

[0022] Bei der "Ultrafiltration", wie sie in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, handelt es sich um einen konvektiven Prozess, bei welchem die Trennung von Teilchen (Partikel, Makromoleküle etc.) und Lösungsmittel primär aufgrund der Teilchengröße (und nur wenig beeinflusst durch die Ladung der Teilchen) erfolgt. Dabei wird ein Druckgradient entlang einer typischerweise anisotropen, semipermeablen Membran angelegt. Je kleiner die Porengröße der Membran, desto größer ist der zum Aufkonzentrieren notwendige Energieaufwand, gegeben durch den anzulegenden Druckgradienten. Verfahren der Mikrofiltration, d.h. Filtration unter Verwendung von Membranen mit Porendurchmesser im Mikrometer-Bereich sind explizit mit in das erfindungsgemäße Verfahren der Ultrafiltration mit eingeschlossen, solange die Abgrenzung zur konventionellen Kuchenfiltration wie unten definiert, gegeben ist.

[0023] Die "Diafiltration" unterscheidet sich nicht prinzipiell von der Ultrafiltration, insbesondere werden auch in diesem Fall die unten näher beschriebenen Membranen mit den dort spezifizierten Porengrößen verwendet. Diafiltration ist im Unterschied zur Ultrafiltration durch eine andere Verfahrensführung gekennzeichnet, nämlich dadurch, dass das Permeat (siehe unten angegebene Definition) kontinuierlich oder teilweise durch Wasser oder eine andere Lösung ersetzt wird. Dabei handelt es sich dann um einen Reinigungsschritt, der im Sinne der vorliegenden Erfindung optional nach einem Schritt des Aufkonzentrierens, d.h. der Ultrafiltration erfolgen kann.

[0024] Ultrafiltration im Sinne der vorliegenden Erfindung beinhaltet die Verwendung von Membranen mit Porengrößen von 1 nm bis 1 µm. Damit unterscheidet sich die hier beanspruchte Art der Filtration zum Zweckes des Aufkonzentrierens, d.h. des Erhöehens des Feststoff-Gehaltes, klar vom Stand der Technik, der durch Kuchenfiltration und Zentrifugieren des zeolithhaltigen Gemisches gegeben ist. Die/das durch diese Techniken zu erreichende Abtrennung/Aufkonzentrieren wirkt effektiv nur für Feststoff-Partikel größer als 10 µm.

[0025] Die Ultra- bzw. Diafiltration trennt das ursprünglich eingesetzte Gemisch in zwei von einander verschiedene, d.h. abtrennbare Phasen: das Permeat und das Retentat. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem "Permeat" der Teil des nach dem Schritt (II) verbleibenden Gemisches zu verstehen, der auf der Rückseite der Membran, d.h. auf der Seite des geringeren Druckes abgezogen wird (bei der konventionellen Filtration würde man von dem "Filtrat" sprechen). Entsprechend entsteht das "Retentat" auf der Seite der Membran, die dem höheren Druck ausgesetzt ist und in welcher sich die Feststoff-Partikel, die nicht durch die Poren der Membran passen, aufkonzentrieren.

[0026] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe "Granulation" und "Agglomerieren" sind als synonym zu betrachten und bezeichnen jedes denkbare Verfahren, nach welchem der Durchmesser eines Partikels vergrößert werden kann. Die Vergrößerung kann durch Zusammenbacken von Teilchen oder durch Aufwachsen weiterer Lagen geschehen. Das Granulieren umfasst dabei, ist aber nicht beschränkt auf, Verfahren, in welchen das Benetzen der Partikel durch mindestens eine Flüssigkeit eine Rolle spielt. Weiterhin können, müssen aber nicht, Bindemittel zugesetzt werden, die das Agglomerieren bzw. Granulieren fördern oder möglich machen.

[0027] Im Folgenden sind die einzelnen Schritte des integrierten Verfahrens zum Herstellen eines Formkörpers, enthaltend wenigstens ein zeolithisches Material, sowie die zugehörigen Ausführungsformen beschrie-

ben. Von besonderer Bedeutung ist dabei das erfindungsgemäße Verfahren der vorliegenden Anmeldung, welches im wesentlichen Schritt (II) entspricht. Wie bereits oben erwähnt, lässt sich das integrierte Verfahren rein schematisch in die folgenden Teilschritte zerlegen:

Schritt (I): zumindest teilweise Kristallisation eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffes aus einem Synthese-Gemisch unter Erhalt des Gemisches (I) umfassend zumindest den besagten Feststoff sowie mindestens einen Hilfsstoff;

Schritt (II): Aufkonzentrieren des Feststoffes, der sich im Gemisch (I) befindet, durch Ultrafiltration unter Erhalt eines Retentats und eines Permeats; dieser Schritt beinhaltet optional eine Fest-Flüssig-Trennung, beispielsweise des Feststoffes von der Mutterlauge;

Schritt (III): Agglomerieren oder Granulation oder Agglomerieren und Granulation der Feststoff-Partikel im aufkonzentrierten Retentat aus Schritt (II); dieser Schritt beinhaltet optional das Trocknen der Feststoff-Partikel

Schritt (F): Formgebung anschließend an die Schritte (II) oder (III);

Schritt (K): Kalzinierung anschließend an die Schritte (III) oder (F).

Schritt (I): Synthese-Gemisch

[0028] Bezüglich des mindestens einen Zeolithen, der im erfindungsgemäßen Feststoff oder Formkörper vorliegen soll, existieren keinerlei Beschränkungen. Vorzugsweise wird ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Bor- oder Vanadium-haltiger Zeolith und insbesondere ein Titansilicalit eingesetzt.

[0029] Solche Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur von MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der WO 98/55228, WO 98/03394, WO 98/03395, EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978; deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise regenerierten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

[0030] Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

[0031] Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, dass man ein Synthese-Gemisch vorlegt, d.h. eine wässrige Mischung aus einer SiO_2 -Quelle, einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen bzw. Vanadium-Quelle, wie z.B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid, Nioboxid oder Eisenoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base als Templat ("Schablonen-Verbindung"), wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umgesetzt, wobei ein zumindest teilweise kristallines Produkt entsteht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird dieser Schritt des integrierten Verfahrens zur Herstellung eines zeolithhaltigen Formkörpers als Schritt (I) bezeichnet.

[0032] Im Rahmen des Schrittes (I) wird in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens eine Templatverbindung eingesetzt, die unter anderem bevorzugt zur Ausbildung der erwünschten Porengröße eingesetzt wird. Im Prinzip bestehen bezüglich der Templatverbindung keinerlei Beschränkungen, außer dass sie zumindest teilweise zur Porenbildung beitragen müssen. Als unter anderem geeignete Templatverbindungen sind etwa quartäre Ammoniumsalze wie beispielsweise Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumbromid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumbromid oder Diamine oder weitere, aus der Literatur bekannte Templatverbindungen zu nennen.

[0033] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird als das mindestens eine zeolithische Material mindestens einen Zeolithen ausgewählt aus der folgenden Gruppe erhalten: Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-,

STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

[0034] Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur eingesetzt. Als weiterhin bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Schritt (II): Ultrafiltration

[0035] In den Verfahren nach dem Stand der Technik wird das durch die hydrothermale Umsetzung in Schritt (I) erhaltene Gemisch, welches typischerweise eine Suspension von zumindest teilweise kristallinem zeolithhaltigem Feststoff in einer Mutterlauge darstellt, anschließend nach konventionellen Methoden abfiltriert, zentrifugiert, sprühgetrocknet oder sprühgranuliert.

[0036] Im erfindungsgemäßen Verfahren findet im Anschluss an den Schritt (I) und vor dem Schritt (III) des Agglomerierens/der Granulation ein Schritt (II) der Ultrafiltration zum Aufkonzentrieren und somit zum Erhöhen des Feststoffgehaltes statt. Im Gegensatz zum Stand der Technik erfolgt dieses Aufkonzentrieren ohne wesentliches) Granulation/Agglomerieren.

[0037] Bei den Verfahren der Ultra- und der Diafiltration handelt es sich um konvektive Verfahren, bei denen das Trennen bzw. Aufkonzentrieren von Feststoff-Teilchen (Partikel) primär aufgrund der Teilchengröße erfolgt. Dabei wird ein Druckgradient entlang einer porösen Membran angelegt. Je kleiner die Porengröße der Membran, desto größer ist der Energieaufwand, gegeben durch den anzulegenden Druckgradienten, zur Trennung. Die Auswahl der Membran ist dabei, wie unten erläutert ist, von besonderer Bedeutung.

[0038] Im Schritt (II) wird das Gemisch aus Schritt (I), also normalerweise eine Suspension, in ein Retentat und ein Permeat aufgeteilt, wobei der Gehalt an Feststoff im Retentat höher ist als im Gemisch und der Gehalt an Feststoff im Permeat geringer ist als im Gemisch. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt am Ende von Schritt (II), d.h. nach mindestens einem Durchgang der Ultra- bzw. Diafiltration der Feststoff-Gehalt im Retentat 20% bis 80%, wobei der Feststoff-Gehalt vor Schritt (II) 1% bis 20% beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Feststoff-Gehalt im Gemisch vor dem Schritt (II) von 1 bis 20 Gew% und nach dem Schritt (II) im Retentat von 50 bis 80 Gew%. Die Angaben in Gewichts% beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht des Gemisches bzw. des Retentats.

[0039] Der Feststoff-Gehalt im Permeat soll dabei 5 Gew% nicht übersteigen, in einer bevorzugten Ausführungsform soll er ein Gew % nicht übersteigen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Permeats. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der Feststoffgehalt im Permeat so gering, dass das Permeat optisch klar ist (d.h. unter Betrachtung mit Licht der Wellenlängen von 400 nm bis 800 nm) oder dass der Feststoffgehalt durch Trocknung nicht nachgewiesen werden kann.

[0040] Um einen nennenswerten Deckschichtaufbau ("Sekundärmembran") aus dem zeolithhaltigen Feststoff auf der Membranoberfläche zu vermeiden, der zu einer deutlichen Abnahme des Permeatflusses führen würde, wird durch Umpumpen, mechanische Bewegung der Membran oder Rühraggregate zwischen den Membranen eine Relativgeschwindigkeit zwischen Membran und Suspension erzeugt, die von 0,1–10 m/s beträgt.

[0041] Das Aufkonzentrieren kann in Batchfahrweise durch mehrmaligen Durchgang der Suspension durch die Membranmodule oder kontinuierlich durch einmaligen Durchgang durch eine oder mehrere nacheinandergeschaltete Feed- und Bleedstufen erfolgen. Weiterhin können mindestens zwei Membranen oder Membranmodule hintereinander (in Serie) oder parallel (in Reihe) geschaltet sein.

[0042] Für das Membranverfahren werden Membrantrennschichten mit Porendurchmesser zwischen 1 nm (molekulare Trenngrenzen ca. 1 kD) und 1 μ m, bevorzugt 10 nm (molekulare Trenngrenzen ca. 20 kD) bis 500 nm eingesetzt. Porendurchmesser von 50 nm bis 200 nm sind besonders bevorzugt. Die Trennschichten können aus mindestens einem Material ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehen: organische Polymere, insbesondere Cellulosederivate, Regeneratcellulose, Polyolefine, Polycarbonate, Polysulfone, Polymere mit N-C-Bindungen in der Hauptkette; Keramiken, insbesondere Silikate, Aluminiumoxide; Gläser; Metalle, insbesondere eisenhaltige Metalle und dabei insbesondere Edelstahl-Werkstoffe; Kohlenstoff-Modifikationen, insbesondere durch Pyrolyse von Kohlenstoff-Vorläuferverbindungen erhaltene Materialien, sowie Kombinationen oder Gemische aus mindestens zwei der vorstehend genannten Materialien.

[0043] Weiterhin müssen alle Materialien, aus denen die Membran besteht, im Feedmedium, d.h. im vorliegenden Fall im oben beschriebenen Synthese-Gemisch, und bei der einzustellenden Filtrationstemperatur weitestgehend inert und stabil sein. Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einem oder auch auf mehreren ein- oder mehrschichtigen Träger- oder Unterschichten aufgebracht, wobei diese aus dem gleichen oder auch aus unterschiedlichen Materialien, im Vergleich zur Trennschicht bestehen können. Beispiele für mögliche Materialkombinationen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Trennschicht	Unterstruktur (gröber als Trennschicht)
Metall	Metall
Keramik	Metall, Keramik oder Kohlenstoff
Polymer	Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf Metall
Kohlenstoff	Kohlenstoff, Metall oder Keramik
Keramik: z.B. α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , SiC, gemischte keramische Werkstoffe Polymer: z.B. PP, PTFE, PVDF, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetheretherketon, Polyamid	

[0044] Die Membranen können in jeder dem Fachmann bekannten Geometrie eingesetzt werden. Dabei sind Flach-, Platten-, Rohr-, Spiral-, Multikanalelement-, Kapillar- oder Wickelgeometrien bevorzugt. Es ist wesentlich, dass die gewählte Geometrie für das entsprechende Druckgehäuse, das eine Trennung zwischen Retentat (zeolithreich) und dem Permeat (zeolitharmes oder zeolithfreies Filtrat) erlauben, geeignet ist.

[0045] Die optimalen transmembranen Drücke zwischen Retentat und Permeat sind im wesentlichen abhängig vom Durchmesser der Membranporen, den hydrodynamischen Bedingungen, die den Deckschichtaufbau beeinflussen, und der mechanischen Stabilität der Membran bei der Filtrationstemperatur. Diese Drücke betragen je nach Membranart zwischen 0,2 und 60 bar vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 bar. Höhere transmembrane Drücke führen in der Regel zu höheren Permeatflüssen. Dabei kann in dem Fall, in dem mehrere Module in Serie geschaltet sind, der Transmembrandruck für jeden Modul durch Anhebung des Permeatdruckes abgesenkt und damit angepasst werden.

[0046] Die Betriebstemperatur (Filtertemperatur) ist abhängig von der Membranstabilität und der Temperaturstabilität des Synthese-Gemisches. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen Raumtemperatur und 150°C, wobei zu beachten ist, dass das im Synthese-Gemisch befindliche Lösungsmittel nicht unvertretbar verdampft. Temperaturen zwischen 30°C und 80°C sind besonders bevorzugt.

[0047] Höhere Temperaturen führen in der Regel zu höheren Permeatflüssen. Die erreichbaren Permeatflüsse sind stark von der eingesetzten Membranart und Membrangeometrie, von den Prozessbedingungen, von der Feedzusammensetzung (im Wesentlichen der Zeolithkonzentration) abhängig. Die Permeat-Flüsse liegen typischer Weise zwischen 5 und 500 kg/m²/h.

[0048] Folgende Membranen sind beispielsweise einsetzbar:

Hersteller	Membran	Trenngrenze (kD) Porendurchmesser (nm)
Atech Innovations GmbH	UF / TiO ₂ auf α -Al ₂ O ₃ / 1, 2	20 kD
	UF / ZrO ₂ auf α -Al ₂ O ₃ / 1, 2	50 nm
	MF / α -Al ₂ O ₃ auf α -Al ₂ O ₃ / 1, 2	0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 μ m
Rhodia / Orelis	MF / ZrO ₂ oder TiO ₂ auf Keramik / 1, 2	0,1; 0,2; 0,45; 0,8 μ m
	UF / ZrO ₂ oder TiO ₂ auf Keramik / 1, 2	15, 50, 150; 300 kD
	UF / ZrO ₂ -TiO ₂ auf Kohlenstoff / 1	50, 150; 300 kD
	MF / ZrO ₂ -TiO ₂ auf Kohlenstoff / 1	0,14 μ m
Graver Technologies	UF / TiO ₂ auf Stahl / 1	100 nm
Bekaert	MF / Metall auf Metall	0,2 – 1 μ m
NADIR Filtrations GmbH	UF / Polyethersulfon oder Polysulfon / 3	10 – 150 kD
	UF / Polyethersulfon / 1	40, 100 kD
Creavis	UF / ZrO ₂ auf α -Al ₂ O ₃ und Metall / 3	25, 80 nm
Osmonics / Desal	UF / Polysulfon / 3	40 nm
	UF / PVDF / 3	10 kD
	MF / PVDF / 3	300 nm
Schumacher	UF / TiO ₂ oder ZrO ₂ auf Keramik / 1, 2	5, 10 und 50 nm
	MF / α -Al ₂ O ₃ auf Keramik	100 und 200 nm
1: Rohrmembran; 2: Mehrkanalelement; 3: Flachmembran für Wickel-, Taschen-, Plattenstapel- oder Sondermodule mit bewegter Membran bzw. Rühraggregaten zwischen den Membranen		

Fest-Flüssig-Trennung:

[0049] In einem weiteren optionalen Schritt, der sich typischerweise an den Schritt des Aufkonzentrierens durch Ultrafiltration anschließt und Teil des vorstehend definierten Schrittes (II) ist, kann der Feststoffgehalt der als Retentat erhaltenen Suspension durch konventionelle Verfahren weiter erhöht werden. Dies kann beispielsweise durch Auftrennung der erhaltenen Suspension in mehrere Teile und anschließendes Abtrennen des in einem Teil enthaltenen Feststoffes durch kuchenbildende Filtration, Zentrifugation und andere geeignete Verfahren erreicht werden.

[0050] Den so erhaltenen Filterkuchen oder das Sediment kann man anschließend, gegebenenfalls nach einem Waschschrift in dem verbliebenen Teil der Suspension zurückführen.

Schritt (III): Agglomerieren/Granulation

[0051] Im Anschluss an den Schritt (II) des Aufkonzentrierens und/oder Abtrennens können die Feststoff-Partikel nach jedem bekannten Verfahren des Agglomerierens und/oder der Granulation vergrößert werden. Verfahrensschritte des Trocknens, die typischerweise auch zu einem zumindest teilweisen Agglomerieren/Granu-

lieren führen und/oder sich an den Schritt des Granulierens/Agglomerierens anschließen, sind dabei explizit eingeschlossen. Solche Verfahren sind in der folgenden nicht abschließenden, d.h. beispielhaften Aufzählung angegeben:

- (i) Sprühtrocknung;
- (ii) Wirbelschicht-Trocknung
- (iii) Sprühtrocknung mit integrierter Wirbelschicht
- (iv) batchweise Vakuum-Kontaktrocknung;
- (v) Band-Trocknung
- (vi) Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung;
- (vii) kontinuierliche Kontaktrocknung;
- (viii) kontinuierliche Pastenmahlrocknung;
- (ix) Mikrogranulation im Sprühturm;
- (x) Agglomerieren durch Zugabe eines Bindemittels;
- (xi) Agglomerieren durch Verschieben des pH-Wertes.

[0052] Bezüglich der Punkte (i) und (vi) ist der diesbezügliche Inhalt der DE 197 31 627 bzw. der US 6 106 803 vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung einzubeziehen. Bezüglich des Punktes (xi) ist der diesbezügliche Inhalt der EO 0 638 362 B1 vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung einzubeziehen.

[0053] Für alle Punkte (i) bis (xi) gilt, dass die Zugabe von mindestens einem Zusatzstoff vor, während oder nach bzw. vor und nach bzw. vor und während bzw. während und nach bzw. während und nach dem jeweiligen Schritt der Trocknung/Granulation/des Agglomerierens erfolgen kann. Solche Zusatzstoffe können beispielsweise aus der folgenden Gruppe entnommen sein: Bindemittel, Füllstoffe, Porenbildner. Bezüglich der Auswahl dieser Zusatzstoffe gilt das im übernächsten Abschnitt für die Formbildung Geschriebene.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Teile des Agglomerats/ Granulats bzw das gesamte Agglomerat/Granulat in den Schritt (III) zurückgeführt.

Nachbehandlung

[0055] Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich an den Schritt (II) oder den Schritt (III) oder an beide, jeweils optional in Verbindung mit einem Trocken- und/oder Kalzinier-Schritt, noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf der Feststoff erneut getrocknet und anschließend gebrannt (kalziniert) werden kann. Daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Der so hergestellte mindestens einen Feststoff enthaltende Formkörper kann dann, wie nachstehend beschrieben, zu einem Formkörper verarbeitet werden.

Schritt (F): Formgebung

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines zeolithhaltigen Formkörpers geht entweder vom aufkonzentrierten, optional agglomerierten Feststoff nach Schritt (II) oder (III) aus, oder von einem getrockneten und optional kalzinierten und/oder nachbehandelten agglomerierten Pulver.

[0057] In jedem Fall beinhaltet die Formgebung das Bilden einer plastischen Masse, die mindestens einen zeolithhaltigen Feststoff enthält, sowie weiterhin ein Bindemittel, gegebenenfalls einen Porenbildner auf der Basis von in wässrigen Lösungsmitteln dispergier-, suspendier- oder emulgierbaren Polymeren, gegebenenfalls eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, gegebenenfalls eine oder mehrere organische viskositätssteigernde Substanzen und weitere aus dem Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe.

[0058] Die durch inniges Vermischen, insbesondere Kneten, der obigen Komponenten erhaltene plastische Masse wird vorzugsweise durch Strangpressen oder Extrudieren verformt und der erhaltene Formkörper wird nachfolgend getrocknet und abschließend kalziniert.

[0059] Als Bindemittel kann im Prinzip jede Substanz eingesetzt werden, die eine über die ohne Bindemittel ohnehin vorhandenen Physisorption hinausreichende Adhäsion und/oder Kohäsion zwischen den zu bindenden Partikeln, hier dem (pulverförmigen) Feststoff, vermittelt. Bevorzugte Bindemittel sind ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, vorzugsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetraethoxysilan, die analogen Tetraalkoxytitan- und -zirkonium-Verbindungen sowie Trimethoxy-, Triethoxy, Tripropoxy, wobei Tetramethoxysilan Tetraethoxysilan und Kieselsole besonders bevorzugt sind. Weitere bevorzugte Bindemittel sind amphiphile Substanzen, d.h. Moleküle mit einem polaren und einem nicht-polaren Anteil, sowie Graphit.

[0060] Als bevorzugte Bindemittel zur Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers werden aluminiumhaltige Bindemittel eingesetzt. Zu nennen sind hierbei insbesondere Tonminerale, und künstlich oder natür-

lich hergestellte Aluminiumoxide, wie z. B. alpha-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, chi- und theta-Aluminiumoxid und deren anorganische oder metallorganische Vorläuferverbindungen, wie z.B. Gibbsit, Bayerit, Boehmit, Pseudoboehmit, Trialkoxyaluminate, bevorzugt Aluminiumtriisopropylat.

[0061] Diese Bindemittel können entweder alleine, als Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder zusammen mit anderen für zeolithische Materialien eingesetzten Bindemitteln, wie z.B. den oben genannten Substanzen und/oder Oxiden des Siliziums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans verwendet werden. Im einzelnen sind diesbezüglich insbesondere Siliziumdioxid, wobei das SiO_2 als Kieselsol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsschritt eingebracht werden kann sowie Tone, z.B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Anaxite zu nennen.

[0062] Der erfindungsgemäße Formkörper enthält vorzugsweise bis zu ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 75 Gew.-% und insbesondere ungefähr 25 bis ungefähr 45 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers.

[0063] Wie sich aus obigem bereits ergibt, können in jedem Fall auch Gemische aus zwei oder mehr der obengenannten Bindemittel eingesetzt werden.

[0064] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können zur Einstellung einer bestimmten Porengröße, Porengrößenverteilung und Porenvolumina, falls dies gewünscht ist, noch Polymere zugegeben werden, wobei erfindungsgemäß in wässrigen Lösungsmitteln dispergier-, suspendier- oder emulgierbare Polymere für diesen Zweck eingesetzt werden.

[0065] Dabei wird das Polymer vorzugsweise ausgewählt unter polymeren Vinylverbindungen, wie z.B. Polystyrol, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyolefinen, Polyamiden und Polyestern. Diese Polymere werden beim Kalzinieren wieder weitgehend aus dem Formkörper entfernt.

[0066] Sofern vorhanden, beträgt der Gehalt an Polymer während der Herstellung des Formkörpers ungefähr 5 bis ungefähr 90 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 15 bis ungefähr 75 Gew.-% und insbesondere ungefähr 25 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge an zeolithhaltigem Feststoff im Gemisch.

[0067] Ferner wird bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers ein Anteigungsmittel eingesetzt.

[0068] Als Anteigungsmittel können alle dafür geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise sind dies organische, insbesondere hydrophile Polymere, wie z.B. Cellulose, Stärke, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschritts durch Verbrücken der Primärpartikel und gewährleisten darüber hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen werden beim Kalzinieren wieder aus dem Formkörper entfernt.

[0069] Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z.B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 und in WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

[0070] Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich saure Zusatzstoffe zu verwenden. Diese können unter anderem eine schnellere Reaktion des Metallsäureesters (= Bindemittels) mit dem zeolithhaltigen Feststoff bewirken. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Kalzinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure. Derartige Säuren modifizieren ebenfalls die Oberflächen der hier in Rede stehenden Formkörper.

[0071] Es können weitere Zuschlagstoffe und Lösungsmittel eingesetzt werden, die zur Plastifizierung der zu formenden Masse beitragen. Derartige Lösungsmittel und Zuschlagstoffe sind dem Fachmann bekannt.

[0072] Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Zusatzstoffe eingesetzt werden.

[0073] Die Zugabereihenfolge der Bestandteile der den Zeolithen enthaltenden Masse (Gemisch) ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend das in Wasser dispergierbare, emulgierbare oder suspendierbare Polymer, die organische viskositätssteigernde Substanz, ggf. den Zusatzstoff und zum Schluß das Anteigungsmittel, als auch die Reihenfolge bezüglich des Bindemittels, Polymers, der organischen viskositätssteigernden Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

[0074] Nach der Zugabe des Bindemittels zum zeolithhaltigen Feststoff, dem gegebenenfalls die organische viskositätssteigernde Substanz bereits zugegeben worden ist, wird die in der Regel (aber nicht notwendigerweise) pulverförmige Masse 10 bis 180 Minuten im Knet- oder Extruder homogenisiert. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10°C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittels und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Danach erfolgt die Zugabe der restlichen Bestandteile, und das so erhaltene Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige, plastische Masse entstanden ist.

[0075] Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind für die Verfahren im Rahmen des Schrittes der Formgebung solche Verfahren bevorzugt, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise

zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 5 mm, erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 295 ff., 1972. beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse zur Verformung verwendet.

[0076] Prinzipiell können jedoch zur Formgebung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik für die Herstellung von Formkörpern ganz allgemein bekannt sind, eingesetzt werden. Dabei können ganz allgemein die folgenden Vorgehensweisen unterscheiden werden: (i) Brikettieren, d.h. mechanisches Verpressen eines pulverförmigen Materials mit oder ohne Binder und/oder anderen Materialien, (ii) Pelletieren, d.h. Kompaktieren eines feuchten oder angefeuchteten pulverförmigen Materials durch kreisförmige/rotierende Bewegungen, sowie (iii) Sintern, d.h. das zu kompaktierende Material wird einer thermischen Behandlung ausgesetzt.

[0077] Konkret kann der Formgebungs-Schritt (F) aus der folgenden Gruppe ausgewählt sein, wobei die Kombination von mindestens zwei dieser Methoden explizit eingeschlossen ist: Brikettieren durch Stempelpressen, Walzenpressen, Ringwalzenpressen, Brikettieren ohne Bindemittel; Pelletieren, Schmelzen, Spinning-Techniken, Abscheidung, Schäumen, Sprühtrocknen; Brennen im Schachtofen, Konvektionsofen, Wandderrost, Drehrohrofen, Kollem.

[0078] Das Kompaktieren kann bei Umgebungsdruck oder bei gegenüber dem Umgebungsdruck erhöhtem Druck stattfinden, beispielsweise in einem Druckbereich von 1 bar bis zu mehreren Hundert bar. Weiterhin kann das Kompaktieren bei Umgebungstemperatur oder bei gegenüber der Umgebungstemperatur erhöhten Temperatur stattfinden, beispielsweise in einem Temperaturbereich von 20°C bis zu 300°C. Ist Trocknen und/oder Brennen Bestandteil des Formgebungsschritt, so sind Temperaturen bis zu 1500°C denkbar. Schließlich kann das Kompaktieren in der Umgebungs-Atmosphäre stattfinden oder in einer kontrollierten Atmosphäre. Kontrollierte Atmosphären sind beispielsweise Schutzgas-Atmosphären, reduzierende und/oder oxidierende Atmosphären.

[0079] Nachbehandlung des Formkörpers und Kalzinieren: Nach Beendigung des mindestens einen Verfahrens der Formgebung werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen ungefähr 30°C bis 140°C (1 bis 20 h, Normaldruck) getrocknet und bei ungefähr 400°C bis ungefähr 800°C (3 bis 10 h, Normaldruck) kalziniert.

[0080] Selbstverständlich können die erhaltenen Stränge bzw. Extrudate zerkleinert werden. Sie werden dabei vorzugsweise zu einem Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm zerkleinert.

[0081] Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

[0082] Die erfindungsgemäßen bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper besitzen – verglichen mit entsprechenden Formkörpern des Standes der Technik – eine gute mechanische Stabilität bei gleichzeitiger verbesserter Aktivität und/oder Selektivität.

[0083] Neben dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines zeolithhaltigen Feststoffes umfasst die vorliegende Erfindung auch den besagten Feststoff selber, und zwar erhältlich nach einem Verfahren umfassend mindestens die folgenden Schritte:

[0084] Optional umfasst das Verfahren weiterhin das Abtrennen und Kalzinieren oder Abtrennen oder Kalzinieren der aggregierten bzw. granulierten Feststoff-Partikel.

Schritt (I): zumindest teilweise Kristallisation eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffes aus einem Synthese-Gemisch unter Erhalt des Gemisches (I) umfassend zumindest den besagten Feststoff sowie mindestens einen Hilfsstoff;

Schritt (II): Aufkonzentrieren des Feststoffes, der sich im Gemisch (I) befindet, durch Ultrafiltration unter Erhalt eines Retentats und eines Permeats; dieser Schritt beinhaltet optional eine Fest-Flüssig-Trennung, beispielsweise des Feststoffes von der Mutterlauge;

Schritt (III): Agglomerieren oder Granulation oder Agglomerieren und Granulation der Feststoff-Partikel im aufkonzentrierten Retentat aus Schritt (II); dieser Schritt beinhaltet optional das Trocknen der Feststoff-Partikel

[0085] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper, der mindestens ein zeolithisches Material enthält, und der erhältlich ist aus dem oben beschriebenen Feststoff, und zwar unter Durchführung mindestens folgender Schritte;

Schritt (F): Formgebung anschließend an die Schritte (II) oder (III);

Schritt (K): Kalzinierung anschließend an die Schritte (III) oder (F).

[0086] Bezüglich der Teilschritte, die zur Formgebung eingesetzt werden können sowie der Bedingungen unter denen der agglomerierte oder der nicht agglomerierte Feststoff oder der kompaktierte Feststoff kalziniert werden kann, gilt das oben Gesagte.

[0087] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung noch die Verwendung des nach einem der vorstehend ge-

nannten Verfahren hergestellten zeolithhaltigen Feststoffes oder des Feststoffes oder des Formkörpers als solchen, wie gleichfalls oben beschrieben. Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffe oder Formkörper können dabei insbesondere zur katalytischen Umwandlung organischer Moleküle eingesetzt werden. Umsetzungen dieser Art sind beispielsweise Oxidationen, insbesondere die Epoxidation von Verbindungen mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung.

[0088] Dies betrifft in einer bevorzugten Ausführungsform die Epoxidation von Olefinen, wie beispielsweise die Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und H_2O_2 , die Hydroxylierung von Aromaten, wie z.B. das Gewinnen von Hydrochinon aus Phenol und H_2O_2 oder die Umsetzung von Toluol zu Kresol, die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren. Weiterhin kann der in Rede stehende Katalysator verwendet werden für: Isomerisierungsreaktionen, wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden, sowie weitere in der Literatur mit für zeolithhaltige Katalysatoren beschriebenen Umsetzungen, wie sie beispielsweise in W. Hölderich, "Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche Oxidationsreaktionen von B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), S. 413 bis 425, beschrieben sind.

[0089] Dabei eignen sich die vorstehend beschriebenen Feststoffe oder Formkörper, die mindestens ein zeolithisches Material enthalten, insbesondere für die Epoxidation von Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt Ethylen, Propylen oder Buten, und insbesondere Propen zu den entsprechenden Olefinoxiden. Entsprechend betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung des hierin beschriebenen zeolithhaltigen Formkörpers oder Feststoffes zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid. Weitere Details der Reaktionsführung sind aus dem Stand der Technik wohlbekannt. Die folgenden Druckschriften der Anmelderin sind in diesem Kontext vollumfänglich in die vorliegende Erfindung mit einzubeziehen: WO 01/36094, WO 01/34298, WO 01/72729, WO 01/10855, WO 00/21945.

[0090] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formkörpers oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen, zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren, zur Ammonoximierung von Ketonen und zur Herstellung von Amin-N-Oxiden.

Ausführungsbeispiel

Ausführungsbeispiel:

[0091] Als Membran für die Ultrafiltration nach Schritt (II) wurde eine keramische Einkanalrohrmembran der Firma Atech Innovations GmbH mit einem Außendurchmesser von 10 mm, einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 750 mm eingesetzt. Die eigentliche filterwirksame Membran aus ZrO_2 mit einer Porenweite von 50 nm ist dabei auf der Innenseite des keramischen Rohres aus $\alpha-Al_2O_3$ aufgebracht.

[0092] Die Syntheselösung enthielt ca. 6,9% Zeolith und ca. 3,4% Tetrapropylammoniumhydroxid (Details hierzu können der EP-B 0 991 469 entnommen werden).

[0093] Die Membran wurde in einen Pumpkreis eingesetzt, wobei der besagte Pumpkreis aus einem Vorratsgefäß, einer Pumpe, einem Wärmetauscher, einem Druckrohr für die Membran und einem Druckhalteventil besteht. Weiterhin befand sich vor der Membran eine Durchfluss-, eine Temperatur und eine Druckmessung und nach der Membran eine Druckmessung.

[0094] Die zu konzentrierende Suspension wurde durch die Innenseite der Rohrmembran gepumpt, wobei ein Teilstrom die Membran als Permeat passierte und durch das Keramikträgermaterial abgeführt und auf einer Waage gesammelt wurde. Dabei wurden die Strömungsgeschwindigkeit der Suspension in der Rohrmembran auf 5 m/s, die Filtrationstemperatur auf 60°C und der Transmembrandruck auf 1 bar eingeregelt. Der Fluss bei der Batchkonzentrierung betrug am Start ca. 90 kg/m²/h und zum Ende bei einem Zeolithgehalt von 62,5% und einem Tetrapropylammoniumhydroxid (TPA) Gehalt von 3,4% ca. 4 kg/m²/h. Der Gehalt an Feststoff (Zeolith und TPA) wurde durch Trocknung bzw. für das TPA durch Titration bestimmt. Das Permeat war jenseits der experimentellen Nachweisgrenze frei von Zeolith und enthielt Tetrapropylammoniumhydroxid in einer Konzentration von ca. 3,4%.

[0095] Fig. 1: Der mit diesem Versuchsaufbau erzielte gesamte Feststoffgehalt (Zeolith plus TPA; angegeben in Gew.-%) ist auf der horizontalen Achse dargestellt, und zwar als Funktion des Permeatflusses (in kg/m²h), welcher auf der vertikalen Achse aufgetragen ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufkonzentrieren eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden, wenigstens teilweise kristallinen, Feststoffes aus einem Gemisch umfassend mindestens einen Hilfsstoff sowie besagten Feststoff, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gemisch in einem Schritt (II) durch Ultrafiltration in ein Retentat und ein Permeat aufgeteilt wird, wobei der Gehalt an Feststoff im Retentat höher ist als im Gemisch und der Gehalt an

Feststoff im Permeat geringer ist als im Gemisch.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff-Gehalt im Gemisch vor dem Schritt (II) von 1 bis 20 Gew% beträgt und nach dem Schritt (II) im Retentat von 50 bis 80 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches bzw. des Retentats.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Ultrafiltration eingesetzte mindestens eine Membran Trennschichten mit Porendurchmessern von 10 nm bis 500 nm enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie der mindestens einen Membran ist ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Flach-, Rohr-, Multikanalelement-, Kapillar-, Wickelgeometrie.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der transmembrane Druck 0,5 bis 20 bar beträgt.

6. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffes, umfassend mindestens die folgenden Schritte:

Schritt (I): zumindest teilweise Kristallisation eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffes aus einem Synthese-Gemisch unter Erhalt des Gemisches (I) umfassend zumindest dem besagten Feststoff sowie mindestens einen Hilfsstoff;

Schritt (II): Aufkonzentrieren des Feststoffes, der sich im Gemisch (I) befindet, durch Ultrafiltration unter Erhalt eines Retentats und eines Permeats;

Schritt (III): Agglomerieren oder Granulation oder Agglomerieren und Granulation der Feststoff-Partikel im Retentat aus Schritt (II).

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das im Schritt (II) erhaltene Permeat oder zumindest ein darin enthaltener Hilfsstoff zumindest teilweise in den Schritt (I) zurückgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Schritte des Agglomerierens oder der Granulation oder mindestens zwei diese Schritte, die in Folge ausgeführt werden, ausgewählt wird/werden aus der folgenden Gruppe:

- (i) Sprühtrocknung;
- (ii) Wirbelschicht-Trocknung
- (iii) Sprühtrocknung mit integrierter Wirbelschicht
- (iv) batchweise Vakuum-Kontakt Trocknung;
- (v) Band-Trocknung
- (vi) Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung;
- (vii) kontinuierliche Kontakt Trocknung;
- (viii) kontinuierliche Pastenmahl Trocknung;
- (ix) Mikrogranulation im Sprühturm;
- (x) Agglomerieren durch Zugabe eines Bindemittels;
- (xi) Agglomerieren durch Verschieben des pH-Wertes.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in (i) bis (xi) die Zugabe von mindestens einem Zusatzstoff vor, während oder nach bzw. vor und nach bzw. vor und während bzw. während und nach bzw. vor, während und nach dem jeweiligen Schritt der Trocknung/Granulation/des Agglomerierens erfolgt.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Schritt (II) oder auf den Schritt (III) ein Schritt (F) der Formgebung folgt, wobei der mindestens eine Schritt der Formgebung ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe: Brikettieren, Pelletieren, Sintern.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf mindestens einen der Schritte (II) oder (III) ein Schritt (K) des Kalzinierens bei Temperaturen größer als 400°C erfolgt.

12. Feststoff enthaltend mindestens ein zeolithisches Material erhältlich nach einem Verfahren umfassend mindestens die folgenden Schritte:

Schritt (I): zumindest teilweise Kristallisation eines mindestens einen Zeolithen enthaltenden Feststoffes aus einem Synthese-Gemisch unter Erhalt des Gemisches (I) umfassend zumindest dem besagten Feststoff sowie mindestens einen Hilfsstoff;

Schritt (II): Aufkonzentrieren des Feststoffes, der sich im Gemisch (I) befindet, durch Ultrafiltration unter Erhalt eines Retentats und eines Permeats;

Schritt (III): Agglomerieren oder Granulation oder Agglomerieren und Granulation der Feststoff-Partikel im Retentat aus Schritt (II).

13. Formkörper enthaltend mindestens ein zeolithisches Material erhältlich aus dem Feststoff aus Anspruch 12 sowie unter Durchführung mindestens folgender zusätzlicher Schritte:

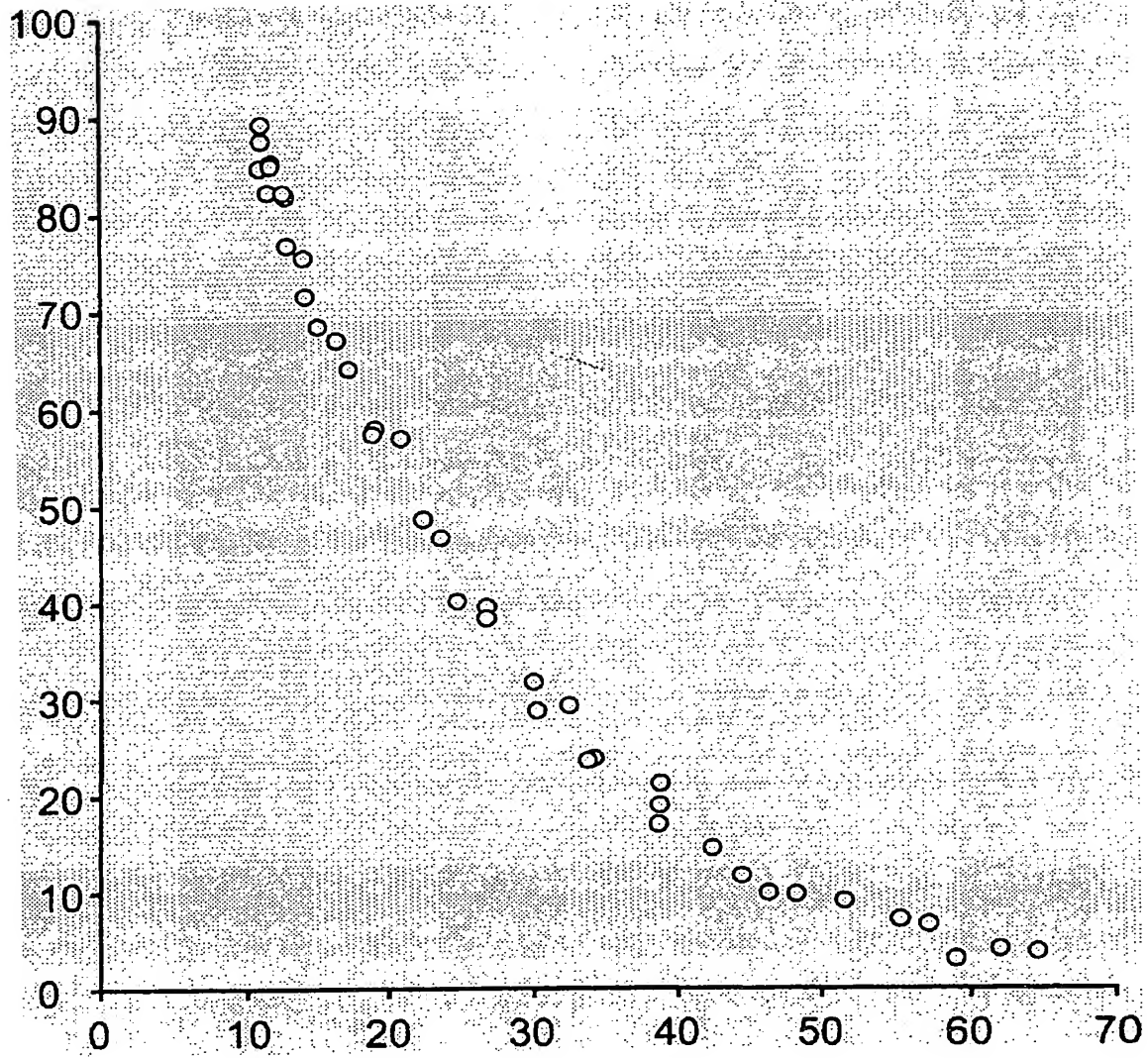
Schritt (F): Formgebung anschließend an die Schritte (II) oder (III);

Schritt (K): Kalzinierung anschließend an die Schritte (III) oder (F).

14. Verwendung des nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten zeolithhaltigen Feststoffes oder Formkörpers oder des Feststoffes nach Anspruch 12 oder des Formkörpers nach Anspruch 13 als Katalysator in mindestens einer der folgenden Umsetzungen: Epoxidierung von Verbindungen mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung, Ammonoximierung von C=O-Gruppen, Hydroxylierung von organischen Verbindungen mit mindestens einer aromatischen Funktionalität, Bildung von Hydroxylamin.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.